

<資料>黒鉛の金属との両立性について

著者	須藤 欽吾
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	19
号	1
ページ	69-78
発行年	1963-10-28
URL	http://hdl.handle.net/10097/32443

黒鉛の金属との両立性について**

須 藤 欽 吾*

1. 緒 言^{1),2)}

黒鉛が原子炉材料として重要視される所以は熱中性子吸収断面積が極めて小さく，熱および電気伝導率よく，熱衝撃に強いといった長所を有するためである．しかし短所として酸化し易く，衝撃値低く，多孔性で，照射損傷を受け易い点が挙げられる．従つて原子力工学方面では減速材，被覆材，または分散燃料マトリックス材に用いられる．最近高温炉に移りつつあるため，将来

第1表 高温稼動を主目的とする燃料要素採用発電用原子炉 (Haussner)

提 案 者	応 用	冷 却 剤	冷却剤温度	燃 料 要 素 材 料	燃 料 要 素 寸 法
F. Daniels	発電 (ガスタービン サイクル)	{He Bi (沸騰) Air	1,500~2,000 1,450 1,450	黒鉛, Uカーバイド	2" 直径球
F. Daniels	発電 (ガスタービン サイクル)	He 225 psi	730	BeO- UO_2 被覆なし UC_2 3" 長不透過性黒鉛 さやで被覆	黒鉛減速ブロック中 12冷却チャンネル当 り 4 燃料チャンネル
L. Brewer	発電用増殖炉	.	~2,400	Zr 又は Nb カーバイド 被覆黒鉛マトリックス 中の ($\text{UC}_2 + \text{ThC}_2$), F P放出計画	
ORNL	発電用増殖炉	He	760	U 含浸黒鉛, 被覆なし	1" 直径球
U. of Michigan	発電 (ガスタービン サイクル)	He 1,360psi	730	不銹鋼中 25w/o UO_2 分散, 不銹鋼被覆	0.03" コア } 板 0.10" 被 覆 }
B.B.C. & Krupp	発電	He	1,000	黒鉛球に封入した Uカ ーバイド円筒	2" 球
Sanderson & Porter, Alco	発電用増殖炉	He 950 psi	760~810	黒鉛被覆 UC — 黒鉛 (10w/o) ブランケット に ThO_2 を含む数種型	1 1/2" 球
Los Alamos ("Turret")	発電 (ガスタービン サイクル)	N_2 500 psi	650~810	90% 濃縮 U 含有黒鉛 管, 被覆なし	外径 3/4", 内径 1/2" 長さ 6" 管
General Dyna- mic (HTRDA)	発電用増殖炉	He He	547 750	UC-ThC, 金 属 被 覆 UC-ThC, 黒 鉛 被 覆	
Los Alamos ("Kiwi")	ロケット推進実験		> 1,650		
General Electric† (HTRE 1,2,3)	飛行機推進実験				
U. S. Bur. Mines NDA (HOTR)	石炭ガス化 プロセス熱実験	He He	~1,370 1,370	SiC, 黒鉛を含む球型 一次的に黒鉛, 耐熱金 属型	1 1/2"~2" 直径球 板, 棒, 球
AERE, Harwell (HTGCR)	発電用増殖炉	He	750	UC-ThC, 黒鉛被覆, 核分裂生成物放出	六角棒~2" 断面 1" 直径 燃料コア 4', 有効 8' 全長 サブアゼンブリー毎 に 7 本棒

† 既設

性ある燃料要素として第1表のような形が挙げられているが，この中にも黒鉛を含んだものが多

学振第117および122合同委員会講演 (1963. 1.)

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 題目の両立性とは英語の compatibility の訳語で，一部では融和性とも訳されているが，本稿では前者を採用することにする．

1) Haussner, H. H. and J. F. Schumar : Nuclear Fuel Elements, Reinhold Publishing Corp. (1959), 194.

2) Campbell, I. E : High Temperature Technology, John Wiley and Sons Inc. (1956), 92.

いことも注目すべきであろう。黒鉛の減速材としての両立性の問題はほとんど冷却剤との反応から出るもので、實際上緊要な問題であるため、比較的研究も多く、これに対する方策も種々考えられている。しかし黒鉛と他の固体の両立性は特別高温が使用されてCの拡散が著しくなるか、あるいはCに依る化学還元が起る場合を除いて左程問題とならないためか、これに関する研究発表は少ないようである。

2. 黒 鉛 と ガ ス^{3)~8)}

通常の黒鉛の品位には相当の差異があるため、その性質を示す数値にも相当な開きがある場合がしばしばである。人造黒鉛の灰分と不純物含量の例を第2表に示す。この純度は原料の純度と

第2表 人造黒鉛の灰分及び不純物含量 (AEC)

品 位	化 学 分 析 (ppm)						
	灰 分	B	Al	Ca	Ti	Fe	V
AGX*	1,500	1.3	20	2,000	50	40	70
C-18*	1,200~2,000	1.0	10	1,200	35	100	200
AGHT†	700~1,700	—	—	500	100	< 100	< 100
AGOT†	350 ~ 700	—	—	100~200	400	< 100	< 100
C S†	350 ~ 700	—	—	—	—	—	< 100

* 代表的市販品, † 通常原子炉級

第3表 人造黒鉛の密度及び有孔率 (長沖)

製 品	密 度	有孔率(%)	用 途
多孔質製品	1.0~1.1	50	平均孔径 20 ~ 150 μ の濾過材, ガス拡散材
普通製品	1.4~1.7	25~35	電極及び一般炭素材料
高密度製品	1.7~1.8	17~23	原子炉用黒鉛其の他
不滲透製品	1.8~1.9	5~12	4 kg/cm ² の空気圧に対し不滲透化学用構造材, 原子炉用

熱処理温度によつて定められる。

また人造黒鉛の密度と有孔率は第3表に挙げるように広汎な範囲のものが製造されている。ここに当然この孔に吸蔵されるガスが問題となる。普通の黒鉛はその全容の約 20% すなわち 150 μ l/g のガスを含み、2,000°C 附近まで加熱を続けると連続的に吐出す。従つて全ガス量は真空下この温度に上げて決定できるが、この数値については発表値に開きがあり、同型の試料でも 50% の差異が見られる程である。一般に普通によく黒鉛化されたピッチコークス棒では、約 250 μ l/g で 1,000°C まで加熱すると約 1/2 が吐出されると称されている。しかし Culcheth の実験では英国製原子炉級黒鉛を 1,000°C まで加熱して吐出されたガス量は 76 μ l/g に過ぎずその分析値は第4表に示す通りである。比較のため Speer Carbon Company の黒鉛につき室温から 1,800°C に至る加熱で吐出されたガス組成も同表に示すが、この場合全 CO₂ は 1,000°C 以下で吐出され、これ以上では CO が主成分であつたと報告されている。この吸蔵ガス量は熱処理温度とも大きく関係し、黒鉛を 2,000°C に加熱後真空または不活性気圏中で冷却して完全脱ガスした後は

- 3) Lyon, R. N. : Liquid Metals Handbook, 2nd. ed. NAVEOS P-1733 (Rev.). (1952).
- 4) Jackson, C. R. : Liquid Metals Handbook, Sodium and NaK Supplement, (1955).
- 5) U. S. A. E. C. : The Reactor Handbook, Vol. 3. Sect. 1, General Properties of Materials, (1955), 135.
- 6) O' Driscoll, W. G. and J. C. Bell : Nuc. Eng. 3 (1958), 479, 533.
- 7) 長沖通 : 粉末冶金分科会資料. (昭和34年12月)
- 8) Asher, R. C. : Nuc. Sci. Abst. 15 (1961), 19223.

大気からの再吸蔵は極めて徐々に約10週間でもとのガス量の1/2を吸収したとの例がある．更にまたこの量は純度にも関係し，化学吸着された原子は黒鉛組織中の不純物センターと関係していると考えられ，スペクトル級の黒鉛は市販品よりガス含量少く，高温ハロゲン処理で特に精製された黒鉛のガス量は同一未処理のものの約1/5に過ぎないことが知られている．

第4表 普通の良炭化ピッチコークス黒鉛の吸蔵ガス組成(%) (McIntosh, Siegel)

黒 鉛	H ₂	CO	CO ₂	N ₂
英国原子炉級 (1,000°C加熱)	40	45	10	5
Speer graphite (1,800°C加熱)	16	56	13	14

以上述べて来たように黒鉛のガス含量の多い事実よりさらに他の金属材料と使用される気圏を考慮して黒鉛の金属との両立性に就いて論ずる前に先づガスに対して如何ほどの両立性を有しているかを第5表に示す．この表から知られるように黒鉛は He, N₂ の如き不活性ガスは勿論 Cl₂

第5表 黒 鉛 と ガ ス の 両 立 性

ガ ス	反 応
He	完全両立
N ₂	3,000°C 迄両立
H ₂	600°C 以下では反応徐々に進むが以上で顕著となり，900～1,000°C でメタン，2,000°C 以上でアセチレンを生ずる
Cl ₂	2,300°C 迄両立
F ₂	900～1,900°C で C-fluorides, 室温で interlamellar compound 生成
Br ₂	室温で interlamellar compound 生成
K 蒸気	室温で “ ”
CO ₂	800°C 以上で CO を生ずる
空 気	高温酸化 (threshold oxidation temperature 538°C)
O ₂	450°C 以上で CO ₂ 生成
水蒸気	800°C 以上で反応烈しくなり CO, H ₂ を生ずる

} 酸化速度は黒鉛の性質及び純度に依存する

のような活性ガスに対してもよい両立性を示すのである．ことにハロゲンガスに対しては高温で両立性が良好となる．

3. 黒鉛と液体金属^{6),9)~14)}

原子炉材料としての黒鉛に対する液体冷却剤として非常な注目を浴びているのは Na で，これは黒鉛減速炉用冷却剤として C の質量移動および孔への Na 浸透の2大問題を含む．黒鉛と Na との反応に関する研究は少なくないが，得られた結果に可成不一致な点がある．この原因として Na 中の不純物が考えられている．例えば K, Cs は黒鉛とすぐ反応して層状構造の化合物を造り，Li は Li カーバイドを生成する．加うるにこれらの不純物は触媒的な影響をあたえる．C が Na 中に入りさえすれば，回路内に C の“sink”を起させる一不銹鋼のような炭化し易い材料が存在するか，恒温系でないため溶解 C が冷所で析出するような一限り質量移動は続行される．例

9) Carniglia, S. C. : Nuc. Sci. Abst. **13** (1959), 3964.

10) Tipton Jr. C. R. : Reactor Handbook, Vol. I. Materials, Interscience Publishers Inc. (1960), 894.

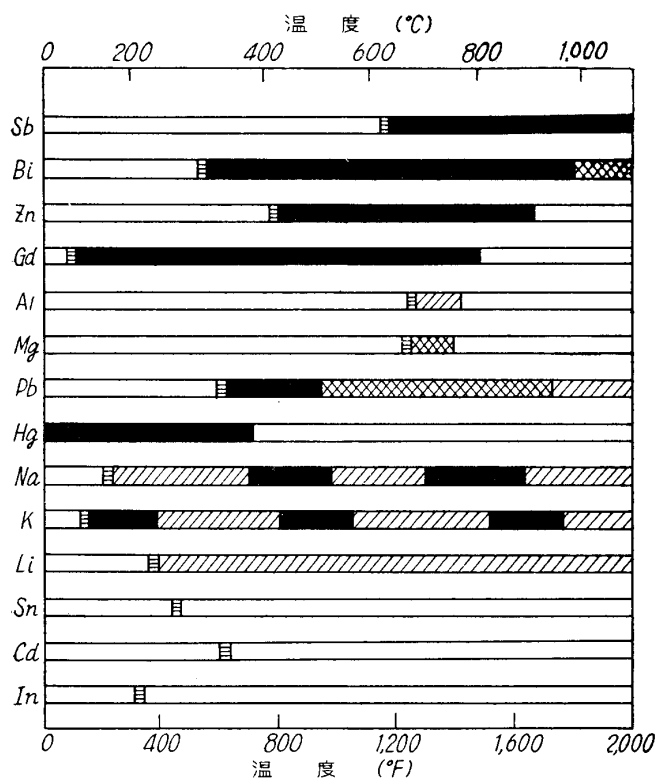
11) 木村健二郎編：原子力研究の進歩，南江堂 (1961), 69.

12) Gills, J. L. : Nuc. Sci. Abst. **15** (1961), 19737.

13) Dzurus, M. L. et al : Nuc. Sci. Abst. **15** (1961), 11496.

14) Schulzy, R. C. et al : Nuc. Sci. Abst. **15** (1961), 21115.

例えば 900°C における K 100 および O 50 ppm を含む Na 中での AWG 黒鉛の静試験では不銹鋼カプセルを用いると 1 週間に 10 ~ 50 % の重量減とカプセルの著しい滲炭を起したのに, Ni カプセルではほとんど影響を受けなかつた. 他方動的試験もカプセルに入れサーマルループを用いて行なわれ, 頂部を 788°C, 底部を 390°C になるように全体を加熱し 432hr 操業すると Na (8.1 5%), C (残り) を含む材料で詰まって来, 高温で侵食が烈しいことが報告されている. 黒鉛からの C 除去の機構が Na への C の溶解か, Na カーバイドの生成か不明である. Na カーバイドは低温より高温で安定であるから前記実験では認められずに済んだと考えられよう.



第1図 液体金属による黒鉛の腐食 (Tipton)

目 融点 ■ 耐食性良好 ▨ 耐食性貧弱
▩ 耐食性制限付 □ 不 明

その他液体金属による黒鉛の腐食については第1図を参照されたい. 図中の Sn については 1,500°C までの温度で循環させる黒鉛熱伝導系が 500 hr 以上連続使用できたとの報告がある. 原子炉材料として非均質炉で採用する Bi については黒鉛の孔に浸透する以外には実際操業温度では反応しない.

さらに近來使用済み燃料再処理の従来法を簡易化する意味で流動融解燃料塩を使用する炉の提案もあり, この一例として LiF-BeF₂-UF₄ 系弗化物燃料と黒鉛の両立性について最高 705°C で 8,850 hr 循環した後も腐食, 滲炭の現象が認められなかつたとの報告がある.

その他稀酸またはアルカリとは沸点以下で反応しないが強酸 (硝酸または硫酸) には 200°C 以上で中間層状の黒鉛化合物を生じ, KOH (50%) 溶液には 300°C 以上で溶かされることが知られている.

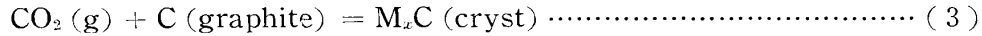
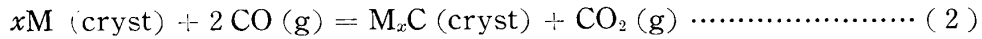
また Na は 450°C 以上では普通の原子炉黒鉛の孔に吸収されて膨れを惹起する.

4. 黒 鉛 と 金 属^{6)15)~24)}

黒鉛の特性を最もよく生かした耐熱材としての用途を制約するものは共存する金属との両立性の問題である. 黒鉛が諸金属と炭化物を造る傾向は次の炭化反応の熱力学的数値の温度変化を求めることにより知られる.

$$xM (\text{cryst}) + C (\text{graphite}) = M_xC (\text{cryst}), \quad K = \frac{1}{a_c} \dots\dots\dots (1)$$

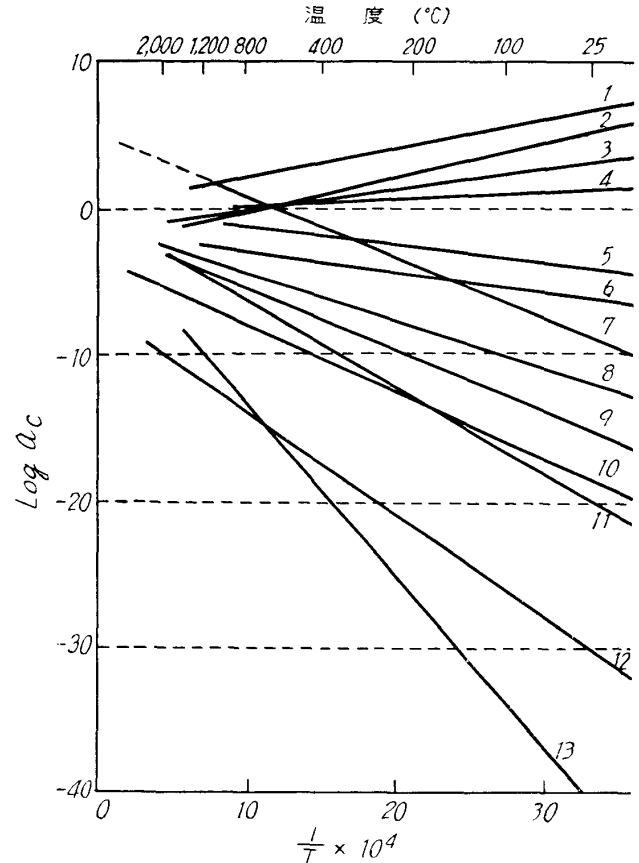
- 15) Becher, K. 大沢訳: 高融硬質材料及其工業的応用, 丸善 (1943), 4.
- 16) Darken, L. S. and R. W. Gurry: Physical Chemistry of Melts, Mc Graw-Hill (1953), 360.
- 17) Theodore, J. G. et al: Nuc. Sci. Abst. 15 (1961),
- 18) Carpenter, R. et al: Nuc. Sci. Abst. 15 (1961), 13981.
- 19) Komarek, K. L. et al: Nuc. Sci. Abst. 15 (1961), 25925.
- 20) 竹内 栄 他: 原子力研究総合発表会 (1961. 2)
- 21) 竹内 栄 他: 原子力学会核燃料分科会 ('961. 1)
- 22) Bokros, J.: J. Nuc. Mat. 3 (1961), 89.
- 23) 城戸達郎 他: 第2回原子力研究総合発表会要旨集 (1962) 75.
- 24) 竹内 栄 他: 同 上 77.



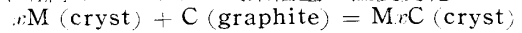
(1) 式を(2)および(3)両式の組合わせと考え、これらの既知熱力学的諸数値に基づいて算出

第6表 カーバイド生成遊離エネルギー，エンタルピーおよびエントロピー(25°C) (Darken)

炭化物	ΔF°_{298} (kcal)	ΔH°_{298} (kcal)	ΔS°_{298} (cal/deg)
1/3 Al_2C_3	-12.7	-13.3	-2.0
1/2 CaC_2	-8.8	-7.0	+5.7
Co_3C	+0.9	+9.3	+8.0
1/6 Cr_{23}C_6	-16.7	-16.4	+1.2
1/3 Cr_7C_3	-14.6	-14.2	+1.39
1/2 Cr_3C_2	-10.6	-10.5	+0.3
Fe_3C	+4.76	+5.48	-4.10
Fe_2C	+4	+6	
Mn_3C	-23.1	-23.0	-0.6
Mo_2C	+2.8	+4.2	+4.8
1/2 Na_2C_2	-3.3	-4.8	+5.2
Ni_3C	+8.9	+9.2	+1.1
SiC	-26.1	-26.7	-2.0
1/2 ThC_2	-25.1	-22.8	+7.6
TiC	-56.5	-57.3	-2.2
UC	-41	-40	+2
1/3 U_2C_3	-25	-24	+3
1/2 UC_2	-19	-18	+2
WC	-3.4	-3.9	-1.7
ZrC	-42	-33	?



第2図 金属カーバイドの炭素活量の温度変化 (Darken)



- 1: Ni_3C , 2: Co_3C , 3: Fe_3C ,
 4: Mo_2C , 5: Al_2C_3 , 6: CaC_2 ,
 7: CH_4 , 8: Cr_3C_2 , 9: Mn_3C ,
 10: ThC_2 , 11: SiC , 12: ZrC ,
 13: TiC ,

した結果を図示したものが第2図である。

また常温における諸炭化物生成遊離エネルギーは第6表に示す示す如くである。かかる炭化物は古来高融硬質材として使用され

るものが多く、これが製法としては、粉末状を採用して第7表に示した温度が採用されているようである。

しかし実際上問題になるのは反応速度で、ことに固体における両立性を論ずる場合にはこの点を留意すべきである。この測定には高温且つ長時間を要するため発表されている報告は少ないようである。これに関して Bokros の研究が比較的詳しく報告されているので以下に述べる。

まず黒鉛円盤上に直径 4.8mm、厚さ 0.8mm の小金属円盤を積み重ね 2,000psi の荷重をかけて接触をよくした後 704 ~ 1,010°C に一定時間保った。この金属小板から板面に垂直且つ直径に沿って切断して顕微鏡検査および硬度試験を行なった。この際黒鉛より吐き出されるガスが高純度 He を汚染して測定値をばらつかせるのを防ぐ意味で高温真空中脱ガスを行ない、一部の実験には Ni ゲッターを用いた。この実験に使用した材料は、オーステナイト系不銹鋼、フェライト系合金、Ni 合金、耐熱金属、および表面被覆材である。

(イ) Mo この膨張係数は黒鉛のそれよりほんの少し高く ($4.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、また融点が高い (2,625°C) ので被覆材として有望であるが黒鉛とは 1,204°C 以下で Mo_2C 、これ以上で $\text{Mo}_3\text{C} + \text{MoC}$ ができる。均一なカーバイド層が得られ、704 ~ 1,010°C 間で得られた最大厚味は第8表

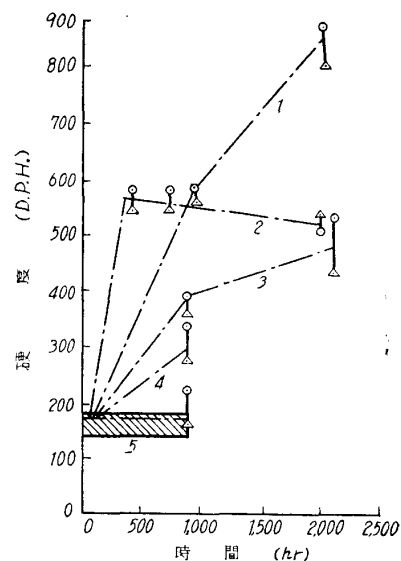
第7表 金属カーバイドの固体反応による製造法 (Becher)

a) TiC	$\text{TiO}_2 + 2\text{C} \longrightarrow (1,700^\circ \sim 1,800^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{TiC}$
b) ZrC	Zr 又は $\text{ZrO}_2 + \text{C} \longrightarrow (1,900^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{ZrC}$
c) HfC	$\text{HfO}_2 + \text{C} \longrightarrow (1,900^\circ \sim 2,000^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{HfC}$
d) VC	$\text{V}_2\text{O}_3 + \text{C} \longrightarrow (1,100^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{VC}$
e) TaC	Ta 又は $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{C} \longrightarrow (1,500^\circ \sim 1,600^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{TaC}$
f) NbC	$\text{Nb}_2\text{O}_3 + \text{C} \longrightarrow (1,500^\circ \sim 1,600^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{NbC}$
g) WC	$\text{W} + \text{C} \longrightarrow (1,400^\circ \sim 1,500^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{WC}$
WC ₂	$\text{W} + 2\text{C} \longrightarrow (1,000^\circ \sim 1,600^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{WC}_2$
h) Mo ₂ C	$2\text{Mo} + 2\text{C} \longrightarrow (1,300^\circ \sim 1,400^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{Mo}_2\text{C}$
	$2\text{MoO}_3 + \text{C}$ 又は CaC (アーク炉) $\longrightarrow \text{Mo}_2\text{C}$
i) Be ₂ C	$2\text{Be} + \text{C} \longrightarrow (1,000^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{Be}_2\text{C}$

第8表 He 中恒温下の黒鉛と接触した Mo 上の生成 Mo₂C 層の厚さ (2,000psi, 2,000hr) (Bokros)

温 度 (°C)	炭 化 物 層 厚 さ (mm)	
	Zr 精 製 He*	未 精 製 He**
704		0.005
816		0.02 ~ 0.03
927	0.025 ~ 0.03	0.04 ~ 0.06
1,010	0.012 ~ 0.025	0.09 ~ 0.13

* 総不純物 <0.005w/o

** 不純物 N₂ 0.54%, CO 0.81%, He 0.11%

第3図 He 中黒鉛と接触する合金の室温硬度の時間変化 (Bokros)
 1: 704°C, 2: 816°C, 3: 927°C, 4: 871°C, 5: 871°C Zr精製
 ● 縁 (三平均) △ 中心 (三平均)
 ▨ 照合試料
 --- 316°C で脱ガスした黒鉛
 --- 649°C 脱ガスした黒鉛

不純 He 中で滲炭が最大である。また滲炭により材料は延性を減じて抗張力を増している。

(ロ) Nb Mo に比し膨張係数高く ($7.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 融点は幾分低い ($2,415^\circ\text{C}$), 不純 He (99.9%) 中での結果は第3図に見るように硬度が増している。He 中高温で長時間接触させた後、顕微鏡で反応層の厚さを測定した結果を第9表に示す。Nb は 704 および 816°C でカーバイド

第9表 He 中恒温下の黒鉛 - Nb 反応測定結果 (2,000psi) (Bokros)

材 料	最 大 浸 透 (mm)				註
	時間 (hr)	温度 (°C)	未精製He	Zr 精製 He	
Nb	2,000	704	0.27		カーバイド酸化物層
	2,000	816	0.05		
	1,000	871	0.11	0.043	
	2,000	927	0.08		カーバイド層
	2,000	1,010	0.08	0.037	
Nb+1%Zr	2,000	704	< 0.025		カーバイド層
	2,000	816	0.012		
	1,000	871	0.037	0.008	
	2,000	927	0.025		
	2,000	1,010	0.05	0.037	
Nb+10Mo+10Ti	2,000	704	0.23		白色固溶体表面層
	2,000	816	0.23		
	2,000	927	0.13		

酸化物層生成著しく金属地に深く浸透しているが、Nb-Zr (1%) 合金ではこれは認められていない。しかし 871°C 以上では両者何れも (NbC + Nb₂C) 層を生成する、

Nb-Mo (10%) - Ti (10%) 合金を 704 ~ 816°C にて試験した結果は硬度著しく高くなり、表示のように表面に白色固溶体層ができ、この浸透速度は前二合金に比し小で、均

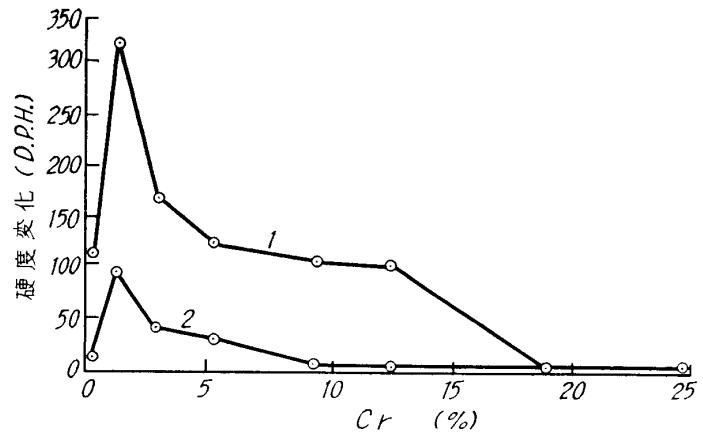
質化は 816°C に 2,000hr でも不完全である。

(ハ) Fe-Cr 合金 このフェライト鋼の膨張係数は $9.2 \sim 11.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で、状態図的に組成に応じ三炭化物のうち一以上の生成が予期される。第4図は 704 および 816°C で 2,000 hr 滲炭した試料の硬度増加を示す。Cr 含量 17% 以下の含オーステナイト合金のみ 816°C で滲炭が認められる。704°C では Cr 含量 12% 以下で滲炭するが、816°C で滲炭しなかつた 17 および 25% Cr 合金も 871°C 以上では急激に滲炭する。

(ニ) Fe-Cr-Al 合金 前記と熱膨張係数同じく、耐酸化性が改善される。

DB-2 合金は 704°C および 816°C で 2,000hr の滲炭に耐えるが、927°C では Al の内部酸化が起り滲炭が完了する。

Fe-Cr (25%)-Al (5%) も同様だが 816°C で少し、927°C で烈しく反応する。硬度測定では 816°C, 200hr で滲炭が少し行なわれたことが判る。

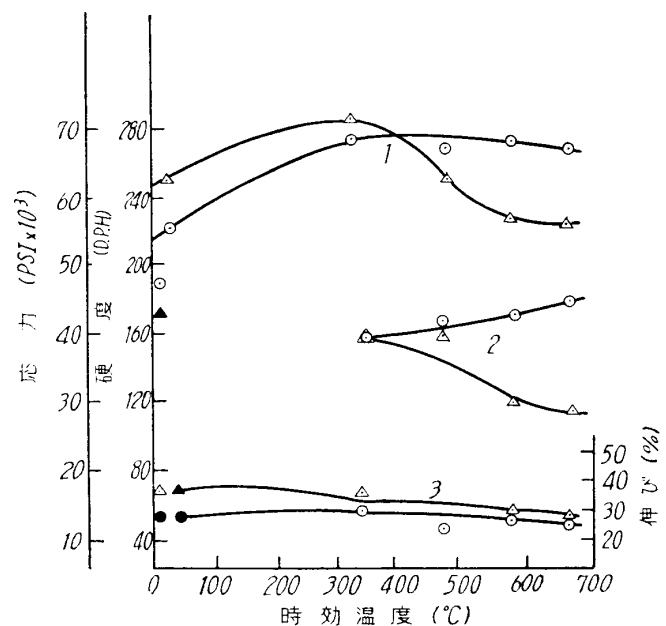


第4図 He 中恒温下 2,000 hr 黒鉛と接した Fe-Cr 合金の室温硬度変化と Cr 合金の関係 (Bokros)
1: 816°C, 2: 704°C

(ホ) Ni および Ni-Cr 合金 Ni および Monel が 1,010°C に至る温度で極めて両立性良好であるが、黒鉛の溶解、再沈澱は Ni で著しく、Monel では少量黒鉛化しか示さない。“A” Ni は 927°C でランダム黒鉛沈澱を示し、1,010°C 2,100hr で 0.03mm の粒度になる。Monel の黒鉛化はずつと烈しくない。硬度変化は極めて小さい。抗張力への影響を検するため、“A” Ni および Monel を 927°C で C 飽和とし、316, 427, 538 および 649°C に 1,000hr 時効させて試験した結果を第5図に示す。即ち滲炭および滲炭-時効処理は室温伸びを減ぜず。滲炭は“A” Ni および Monel の強さを増すが、427°C 以上での時効は“A” Ni の室温強度および硬度を減じ、Monel のそれは少し増す。顕微鏡的にも“A” Ni の黒鉛化が 427°C 以上の時効では認められるが、Monel では 649°C, 1,000 hr でも認められない。Ni への Cu 添加は C の溶解度を減じ、黒鉛化速度を減ずるので有効である。955 および 1,010°C に 1,000, 1,500hr 試験した後も K-Monel は両立性良好であつたとの報告もある。

(ヘ) Ni-Cr-Mo-Fe 704°C で何れも滲炭を示し、最良の Inconel X は 200hr で 0.2mm 以上浸透した網目状炭化物を粒界に生ず。Inconel, Inconel 702, Nichrome V の滲炭は烈しく He 中の不純分 CO で内部酸化を受ける。Incoloy および Hastelloy B は内部酸化には耐えるが 816°C で急に滲炭する。

(ト) オーステナイト鋼 704°C で大抵滲炭が起るものの、He 純度に鋭敏で、314 型不銹鋼の滲炭は 871°C で Zr 精製 He 中では早い

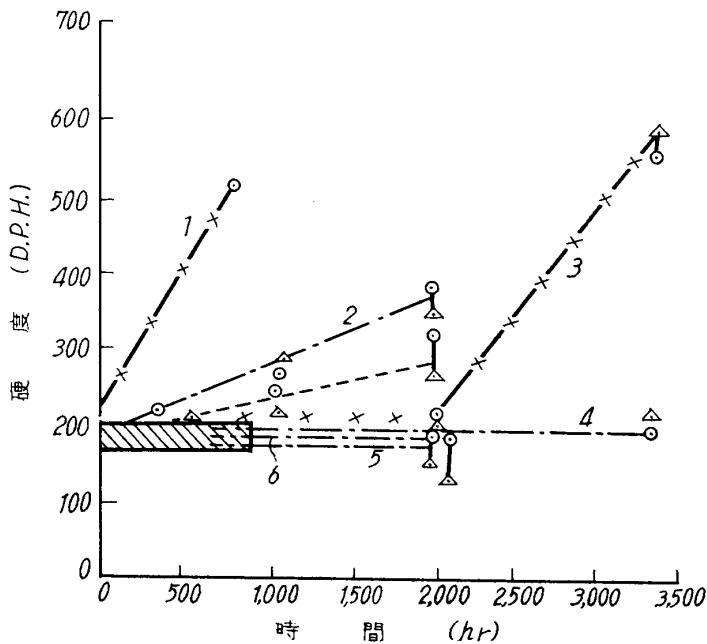


第5図 滲炭処理“A” Ni 及び Monel の時効による機械的性質変化 (1,000hr) (Bokros)

● 滲炭 Monel ▲ 滲炭“A” Ni
● 照合 Monel ▲ 照合“A” Ni
○ 滲炭時効 Monel △ 滲炭時効“A” Ni
1: 応力, 2: 硬度, 3: 伸び

が不純 He 中では 927°C でも極めて遅い. 304 型不銹鋼は高 Cr 不銹鋼が滲炭に耐えるのに反して滲炭し易い. 17-14 Cu-Mo および 15-15 N 合金は 704°C , 2,000 hr では滲炭を示さないが, 816 および 927°C では可成滲炭を示す.

最も滲炭に耐えるオーステナイト合金は高珪素 25-20, 314 型不銹鋼である. 927°C , 2,000 hr 不純 He 中に保つても滲炭は少ないが, Zr ゲッターで精製した He 中では 871°C , 1,000 hr でも可成滲炭して硬度を増す. 不純 He 中で酸化クロムまたはスピネルの薄層ができて滲炭を妨げるようである.



第6図 He 中恒温下黒鉛と接触する 304 型不銹鋼の室温硬度の時間変化 (Bokros)

1: 816°C , 2: 927°C , 3: 704°C ,
4: 704°C , 5: 816°C , 6: 816°C ,

○ 縁(三試料の平均) △ 中心(三試料の平均)
■ 照合試料 --- Crメッキ
--- Al被覆 × 未処理

い場合は採用できることが判る.

Inconel および 316 型不銹鋼への拡散 Cr 皮膜は 871°C の滲炭を防ぐことができないが, 中間に Mo 箔を置けば少し防ぐことができる. また, Hastelloy X に対する Mo-, Nb-および Zr-カーバイド皮膜は 955°C で 1,500 hr 両立性良好である.

(リ) 黒鉛と平衡する CO/CO_2 の計算値より 704°C では低圧下 CO がほとんどを占めるから CO, 合金元素炭化物, 酸化物の生成遊離エネルギー ΔF の温度変化を第7図に示す. この図より DB-2 (7%Al), Fe-Cr-Al (5%Al), Duranickel (4.5%Al), Inconel 702 (3.3%Al) 中の Al が優先酸化することが判る. 同じく Ni-Cr 合金の低温における内部酸化も Cr の CO による優先酸化に因ると考えられる. Nb およびこの合金が低温で酸化し易く, 高温で滲炭し易いことは ΔF 線の傾斜より窺われるが, Nb の場合は酸素溶解度を有するから定性的なものとなる.

5. 黒鉛の反応性^{25)~27)}

以上黒鉛と金属その他のものとの反応を観察した結果を述べて来たが, 固体黒鉛を主体とする

25) Hedley, J. A. et al : J. Nuc. Mat. 4 (1961) 70.

26) Hennig, G. R., et al : Reactivity of Solids, Elsevier Publishing Co. (1961) 649.

27) Hennig, G. R. et al : Z. Elektrochem. 66 (1962) 629.

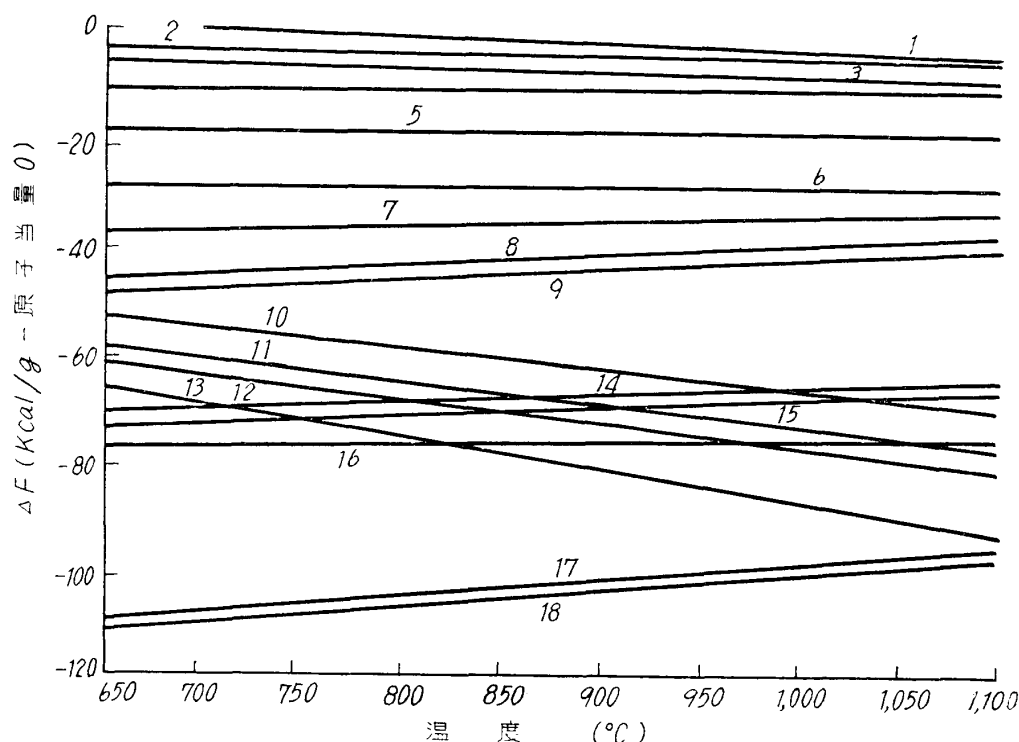
(チ) 保護膜 Cu は $704, 816^{\circ}\text{C}$ 何れの場合も崩壊し, 304 型不銹鋼上 0.025 mm 厚味の Cr メッキは 816°C の滲炭防止に有効で第6図のメッキしないものの結果とを比較すれば判る. メッキは 816°C , 1,746 hr の場合には有効だが, 304 および 430 型不銹鋼は 927°C , 1,000 hr の場合には拡散が著しくなっている.

0.05 ~ 0.08 mm の拡散 Al 皮膜は 304 型不銹鋼および Inconel の滲炭は防ぐが, 816 および 871°C で拡散が著しくなる. すなわち 816°C では 350 hr で拡散皮膜は 0.05 mm, 2,000 hr で 0.11 mm であり, 927°C では, 2,000 hr で 0.25 mm 以上となる. Inconel の Al 皮膜の拡散は 304 型不銹鋼より徐々である. (871°C , 2,700 hr で 0.09 mm) が 10,000 hr 以上の長期使用管には採用できない. しかし Inconel が厚

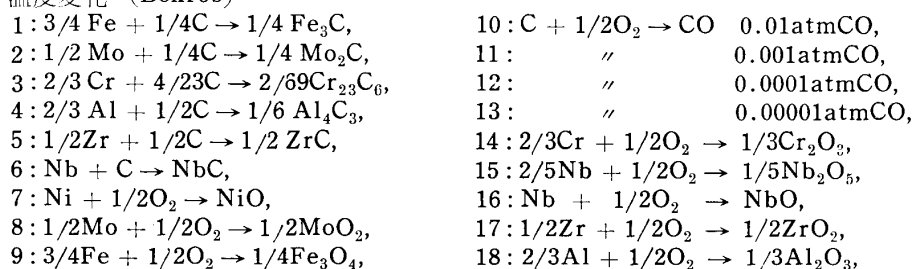
腐食反応でもあるため、この反応速度は表面の状態で左右されることが著しいのは当然である。

従つて黒鉛自体の反応を詳しく、微視的に考える必要があると思われる。最近この点に関し Hennig 一派の人々が天然黒鉛の結晶を使用して、その反応性を最も判定し易い酸化面の電子顕微鏡観察による方法を採用して、反応機構の解明を行ないつつあるのでその一部を述べよう。

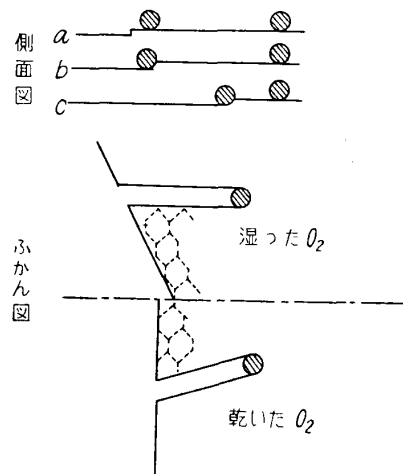
方法は天然黒鉛を塩酸および弗酸で洗



第7図 金属の酸化物、炭化物および種々の分圧下のCOの生成遊離エネルギーの温度変化 (Bokros)



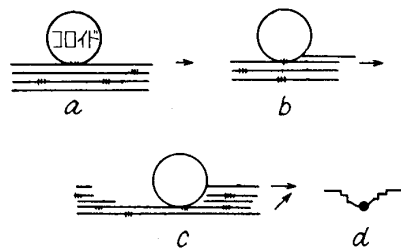
つて後、1,000°Cまたは2,000°Cで酸および塩素で精製した平滑な劈開面を使用し、これをコロイド金属アセトン液で濡らした。しかる後乾燥または水蒸気飽和酸素で酸化して化学腐食を局所化して、レプリカを撮り電子顕微鏡で観察している。先づ表面に欠陥のない黒鉛については第8図に示すように結晶階段は最初にその端原子が非接触酸化されて表面上を移動し、コロイド粒子と接触するやこれが触媒的に酸化を促進する。このため尖頭にコロイドを有するカナルができる。活性粒子は接触面の端原子との結合により動くと考えられている。この粒子の形が丸いとカナルは直線である場合が多く、一定方向を有する。すなわち湿潤酸素での酸化はカナルの方向はC結合系に垂直、乾燥酸素では平行に進む。カナルの深さは当該コロイドの半径より大きくはない。カナルの長さは接触面における触媒反応速度の尺度であり、尖頭と入口の巾の差異が非触媒反応速度の尺度である。ただし高温では入口の角度が大きくなる。活性化エネルギーは普通の酸化で46kcal/molで、触媒のある時は10kcal/molである。



第8図 格子欠陥のない結晶の接触酸化の略図 (Hennig)

Vは反応の際粒疎解が起るためにAu, Feより10倍も活性である。Au, Pt, Ni, Agのコロ

イドを用いた場合固体接触面でのみ酸化促進，且つほとんど端原子のみ触媒反応を受けることが結論されている。



第9図 格子欠陥を有する結晶の接触酸化略図 (Hennig)

照射，曲げ，加熱焼入れなどによる欠陥が表面にあると第9図に見るようにコロイド粒子近傍の欠陥位置が腐食される．コロイド粒子は欠陥位置毎に一階段深く侵入してカナルを生ずる．カナルの深さがコロイド半径に等しくなるとカナル生成は止まり，噴火口腐食が行なわれる．昇温はカナルを短く且つ浅くし，噴火口を深くする。

湿った酸素中では噴火口は階段状となり，殊に低酸素圧，高温では対称的六角形でC結合系に垂直であるが，乾燥酸素中では30°傾き，辺はC結合に平行となる．完全乾燥を行なうと多くのコロイド粒は不活性となる．噴火口は螺旋形のものが多く，これはコロイド粒の円形運動に依ると考えられている．高温から急冷した場合の黒鉛の表面欠陥は第10表に示す如くで2,500°C以上からの焼入れが点食を生じている。

第10表 熱処理及び焼入れ速度の黒鉛結晶の接触酸化に及ぼす影響 (Hennig)

熱処理温度 (°C)	焼 入 れ 速 度 (°C/sec)		
	10,000	100	1
< 2,400	点 食 な し	点 食 な し	点 食 な し
2,500~2,700	点 食	点 食	点 食
2,800~3,100	点 食	点 食	点 食

Bは黒鉛格子を置換し，2,000°C以上で拡散が著しく， 5×10^{-5} より少い原子濃度でも噴火口形成因となり得る．また黒鉛格子中でCとの結合力が弱く，空孔同様な働らきをすると考えられる。

また大抵の天然黒鉛に螺旋状転位があり，この近所でも酸化速度大きく，腐食を生ずる。

6. 結 び

黒鉛とガス，金属材料との両立性について既発表文献にもとづいて述べて来たが，実際的なデータを得るには長時間高温に曝して試験を行なわなくてはならないため，困難な上に時間がかかる．加えて黒鉛自体の純度，熱処理が大きくこの反応性に関係あることも述べて来た．熱膨張，高温強度などは別として黒鉛と他の金属との反応性は多くが固体反応であるから，現在比較的データは少ないので将来大いにこの方面の研究が望まれる．殊にデータのばらつきの最大原因をなす黒鉛に関しては，高温における表面の活性に関して今後一層のデータが望まれる．特にパイログラファイトや硝子状カーボンが発明された今日，従来確認された以上に両立性のよい場合が多くなって来，黒鉛の用途も大いに拡大されて行くと思われる。